- Физическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия, 1988. – 32 с.
- Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
- Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции). – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.
- Адаменков А.А., Выскубенко Б.А., Ильин С.П., Круковский И.М. Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 6. – С. 490–494.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. – М.: Наука, 1976 – 192 с.
- Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – V. 103 (5). – P. 1685–1787.
- Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир, 1969. – 772 с.
- Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

Поступила 07.08.2012 г.

УДК 544.016.2:543.572.3

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТОВ Cu, Ni, Co

Д.А. Пивоваров, Ю.Ю. Голубчикова, А.П. Ильин

Томский политехнический университет E-mail: genchem@mail.ru

Изучены процессы и продукты термического разложения оксалатов Cu, Ni, Co. Установлено, что процесс термораспада происходит в интервале 260...365 °C. Продуктами термического разложения оксалатов в воздухе являются оксиды, а в среде собственных газообразных продуктов термического разложения образуются порошкообразные металлы с примесью оксидов. Дисперсность продуктов термолиза зависит от размеров и характеристик кристаллов исходных оксалатов.

#### Ключевые слова:

Оксалаты, термолиз оксалатов, нанопорошки, термический анализ.

### Key words:

Oxalates, thermolysis of oxalates, nanopowders, thermal analysis.

В последние годы интенсивно развивается направление исследований: физика, химия и технология нанопорошков. Согласно современным представлениям нанопорошки представляют собой совокупность частиц с характерным размером частиц от 10 до 100 нм [1]. Нанопорошки применяют для создания подшипников скольжения, обладающих высокими механическими и антифрикционными свойствами, высокоэффективных катализаторов, для изготовления металлокерамических изделий и т. д. Переход к наноструктурированным материалам позволит улучшить свойства традиционных материалов, но технология их производства потребует существенной модернизации. В настоящее время известно множество методов получения нанопорошков (НП) металлов, в то же время, метод, основанный на термическом разложении солей органических кислот, имеет ряд преимуществ: высокую производительность и воспроизводимость, не требует сложного и дорогостоящего оборудования [2]. Вместе с тем проведенные исследования термического разложения оксалатов металлов не дают возможность регулировать дисперсность получаемых частиц, и получать порошки с заданными свойствами [3].

Целью данной работы являлась разработка технологических основ получения субмикронных и наноструктурированных порошков металлов Cu, Ni, Co и их оксидов при термическом разложении их оксалатов.

#### Методики эксперимента

Для получения нанопорошков металлов был выбран метод термического разложения оксалатов [3, 4] – солей щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ : оксалатов меди (II) CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, никеля (II) NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, кобальта (II) CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Этот метод был выбран в связи с относительно простотой его осуществления и с определенностью состава продуктов и их выхода. В работе использовали химические реактивы марки ч.д.а. Соли получали по обменной реакции между сульфатами соответствующих металлов и оксалатом аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в водном растворе при 20 °C:

$$\begin{aligned} & CuSO_4 \cdot 5H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 = \\ = & CuC_2O_4 \cdot 2H_2O \downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2O; \\ & NiSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 = \\ = & NiC_2O_4 \cdot 2H_2O \downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 5H_2O; \\ & CoSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 = \\ = & CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 5H_2O. \end{aligned}$$

Полученные осадки промывали дистиллированной водой с использованием метода декантации и высушивали над силикагелем в эксикаторе при температуре 20 °С.

Термическое разложение проводили в атмосфере воздуха и в среде газообразных продуктов разложения, применяя для этого клапан Бунзена. Сухой порошок оксалатов металлов (Cu, Ni, Co) засыпали в пробирку и прокаливали в пламени горелки, при температуре (350...400 °C). Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Химические реакции термического разложения оксалатов в атмосфере газообразных продуктов разложения:

 $CuC_{2}O_{4} \cdot 2H_{2}O = Cu\downarrow + 2CO_{2}\uparrow + 2H_{2}O\uparrow$ NiC\_2O\_4 \cdot 2H\_2O=Ni\downarrow + 2CO\_{2}\uparrow + 2H\_{2}O\uparrow CoC\_2O\_4 · 2H\_2O=Co\downarrow + 2CO\_{2}\uparrow + 2H\_{2}O\uparrow

Химические реакции термического разложения оксалатов в атмосфере воздуха:

 $CuC_{2}O_{4} \cdot 2H_{2}O^{\circ_{2}}CuO\downarrow + CO\uparrow + CO_{2}\uparrow + 2H_{2}O\uparrow$ NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O<sup>\circ\_{2}</sup>NiO\downarrow + CO\uparrow + CO\_{2}\uparrow + 2H\_{2}O\uparrow CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O<sup>\circ\_{2}</sup>CoO↓ + CO\uparrow + CO\_{2}\uparrow + 2H\_{2}O\uparrow

Термический анализ процесса разложения оксалатов металлов в условиях линейного нагрева проводили с помощью термоанализатора SDT Q 600 (Научно-аналитический центр Томского политехнического университета) путем нагревания образцов до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. По данным ДТА (дифференциальный термический анализ) и ТГА (термогравиметрический анализ) зависимостей, рассчитывали параметры химической активности исходных оксалатов [2]: температуру начала разложения ( $T_{\mu,p}$ , °С), степень превращения ( $\alpha$ , %), максимальную скорость разложения ( $V_{max}$ , мас. % /с) и удельный тепловой эффект ( $\Delta H / \Delta m$ , кДж/моль). Эти параметры являются удобным тестом для входного контроля сырья в производстве порошков металлов при термолизе оксалатов и исходными данными для осуществления процесса синтеза порошков металлов и их оксидов. Для оценки безопасности обращения с НП наиболее значимой их характеристикой являются  $T_{n,p}$ , затем  $V_{max}$  и т. д. Технологические процессы переработки порошков металлов коррелируют с параметрами их активности.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков выполняли с использованием дифрактометра «Дифрей-401». Идентификацию фаз осуществляли с использованием банка данных ASTM. Изучение морфологии образцов и оценку размеров частиц порошка проводили с помощью электронного «Jeol-840» и оптического «mVizo-101» микроскопов [5, 6].

# Экспериментальная часть

Для оценки термической устойчивости оксалатов были записаны их термограммы, с использованием метода ДТА и были рассчитаны параметры химической активности (табл. 1). Точность определения параметров химической активности обеспечивалась калибровкой термоанализатора по стандартным эталонам. Погрешность измерений не превышала 0,5 отн. %. По данным термограмм оксалатов были определены температурные интервалы, в которых происходило удаление адсорбированной и кристаллизационной воды, а также интервалы превращения оксалатов в порошкообразные металлы и оксиды.

Таблица 1. Параметры химической активности порошков оксалатов металлов

Образец	Масса наве- ски, мг	Температу- ра разло- жения, °С	Умень- шение массы, %	Твердый остаток, %	Тепловой эффект, ∆ <i>Н</i> , Дж/г
CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13,5	260330	55,8	41,85	730
NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	21,4	180280	25,0	36,47	315
		315365	36,7	61,70	630
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	10,7	140230	18,7	39,48	418
		260310	36,4	55,10	908

\* Процесс термического разложения оксалата меди (II) происходит с дегидратацией.

Процесс термического разложения характеризуется эндотермическими эффектами, которые связаны с процессами дегидратации и последовательного разложения. Установлено, что размер частиц оксалатов влияет на кинетические закономерности процессов дегидратации, разложения, на форму и размеры частиц.

### Термическое разложение оксалата меди

По данным микроскопии порошки оксалата меди имеют характерный размер частиц порядка 1 мкм, содержат также большое количество субмикронных частиц, являющихся, вероятно, агломератами наночастиц.

При нагревании в атмосфере воздуха согласно рис. 2 наблюдается небольшое уменьшение массы оксалата меди (до 2 %) в интервале 100...250 °C, что связано с удалением адсорбированной воды. Термическое разложение ( $\Delta H < 0$ ) самого оксалата начинается при 260 °C, и максимум тепловыделения (экзоэффект) достигается при 304,1 °C, и характеризуется 55,8 % уменьшением массы (рис. 2). Одновременно с этим процессом происходит удаление воды из кристаллогидрата: после окончания разложения наблюдается небольшое увеличение массы (1...2 %), связанное, видимо, с окислением порошка до оксида меди (II), что прослеживается на рентгенограммах продуктов разложения оксалата меди на воздухе.

На рентгенограммах исходный оксалат меди представлен дифракционными максимумами, соответствующего кристаллогидрата  $CuC_2O_4$ ·2H<sub>2</sub>O (d/n=3,944; 2,499; 1,761 Å, где d – межплоскостное расстояние, n=1,2,3,...).

Продуктом термического разложения оксалата меди на воздухе является металлическая медь и оксид меди (II), о чем свидетельствует совпадение рефлексов с данными картотеки ASTM (d/n=2,066; 1,801; 1,278 Å). По данным микроскопии частицы



Рис. 1. Микрофотографии исходного оксалата меди (а) и порошка (б), полученного при его термическом разложении (максимальная температура нагрева 400 ℃)



Рис. 2. Термограмма оксалата меди (II) (атмосфера – воздух)

оксида меди (II) имеют субмикронные и наноразмеры, есть отдельные агломераты размером до 10 мкм. Продуктом термического разложения оксалата меди в среде газообразных продуктов разложения является порошок меди с примесью оксида меди (II), что также прослеживается на рентгенограммах (d/n=2,074; 1,800; 1,279 Å). Примесь оксида меди (I) составляла не более 4 мас. %.

### Термическое разложение оксалата никеля

По данным микроскопии порошок оксалата никеля состоял из частиц размером 2...4 мкм, имеющих неправильную форму и развитую поверхность, присутствовало также большое количество субмикронных частиц, являющихся, вероятно, агломератами наночастиц (рис. 3). Согласно термическому анализу оксалата никеля наблюдается незначительное уменьшение массы (5,9%) до 180 °C, связанное с удалением адсорбированной воды, после чего наблюдается резкий эндотермический эффект и происходит уменьшение массы (19,1%), что свидетельствует об удалении кристаллизационной воды из кристаллогидрата. Термическое разложение начинается при 330 °C, максимум тепловыделения достигается при 336,5 °C. Эти процессы характеризуются уменьшением массы на 36,7% (рис. 4).

На рентгенограммах исходный оксалат никеля представлен рефлексами, совпадающими с табличными данными кристаллогидрата  $NiC_2O_4$ ·2H<sub>2</sub>O (d/n=4,866; 3,970; 2,962 Å).

Продуктом термического разложения оксалата никеля на воздухе является металлический никель



Рис. 3. Микрофотография исходного оксалата никеля (а) и порошка (б), полученного при его термическом разложении (максимальная температура нагрева 400 °C)



Рис. 4. Термограмма оксалата никеля (II) (атмосфера – воздух)

и оксид никеля (II), о чем также свидетельствует совпадение рефлексов, соответствующих табличным и анализируемым данным (d/n=1,754; 1,244; 1,062 Å). Продуктом термического разложения оксалата никеля в среде газообразных продуктов разложения является также порошок никеля с примесью оксида никеля, что следует из данных рентгенограмм (d/n=2,021; 1,763; 1,239; 1,061).

### Термическое разложение оксалата кобальта

По данным микроскопии порошок оксалата кобальта состоял из частиц размером 1...2 мкм, имеется также большое количество субмикронных частиц, являющихся, вероятно, агломератами наночастиц (рис. 5). На рентгенограммах исходный оксалат кобальта представлен рефлексами кристаллогидрата  $CoC_2O_4$ ·2H<sub>2</sub>O (*d/n*= 4,956; 3,618; 2,971; 2,648, 2,231; 1,783 Å).

Продуктом термического разложения оксалата кобальта на воздухе является порошок кобальта, частицы которого покрыты оксидами кобальта (II) и кобальта (III), о чем свидетельствовало совпадение рефлексов табличных и анализируемых рентгенограмм (d/n=2,160; 2,041; 1,899; 1,245; 1,068 ?). Продуктом термического разложения оксалата кобальта в среде газообразных продуктов разложения является порошок кобальта, что прослеживается на рентгенограммах (d/n=2,161; 2,027; 1,253; 1,068 Å).



**Рис. 5**. Микрофотография исходного оксалата кобальта (а) и порошка (б), полученного при его термическом разложении (максимальная температура нагрева 400 °C)



Рис. 6. Термограмма оксалата кобальта (II) (атмосфера – воздух)

При нагревании оксалата кобальта кристаллизационная вода удаляется, что сопровождается эндотермическим эффектом в интервале 140...230 °С. Соответственно, уменьшается масса образца на 18,7 %. Термическое разложение самого оксалата начинается при 260 °С, и заканчивается при 282,4 °С, также характеризуется уменьшением массы на 36,4 % (рис. 6). Наблюдающийся при 850 °С эндоэффект сопровождается изменением массы и, вероятно, связан с разложение  $Co_2O_3$  и переходом его в СоО.

# Выводы

Установлено, что уменьшение массы оксалатов никеля и кобальта при нагревании протекает одно-

типно: сначала удаляется кристаллизационная вода, затем в интервале 260...365 °С происходит термолиз самого оксалата, за исключением оксалата меди для которого имеет место удаление воды одновременно с разложением оксалата.

При нагревании оксалатов в атмосфере воздуха основными продуктами их разложения являются оксиды соответствующих металлов. Содержание металлов повышается, если проводить термическое разложение оксалатов в собственных газообразных продуктах разложения.

Получены субмикронные и наноструктурированные порошки меди, никеля и кобальта (0,5...4 мкм) при термическом разложении соответствующих оксалатов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Толбанова Л.О. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 249 с.
- Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
- Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Изд. 2-е, исправленное и дополненное. – М.: Наука, 2007. – 416 с.
- Malecka B., Malecki A., Drozdz–Ciesla E. Some aspects of thermal decomposition of NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O // Termochimica Acta. – 2007. – № 466. – P. 57–62.
- 5. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
- Буланов В.Я. Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983. – 278 с.

Поступила 05.03.2012 г.

### УДК 544.478:-.45

# ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА НА ГОРЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

М.В. Жданова, А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин

Томский политехнический университет E-mail: marina.zhdanova@mail.ru

Изучено действие каталитических добавок оксида железа (III) и диоксида марганца на процесс горения березовых опилок в атмосфере воздуха. Получено увеличение теплового эффекта на 17 % от сгорания в присутствии сложного катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnO<sub>2</sub>. Согласно данным масс-спектрометрии, уже на первой стадии горения катализатор ускоряет переход газообразных продуктов в CO<sub>2</sub>. Это связано с доокислением продуктов горения в присутствии катализатора до более термодинамически выгодных продуктов.

### Ключевые слова:

Энергоэффективность, полнота сгорания, беспламенное каталитическое горение, традиционные источники энергии, дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия.

### Key words:

Energy efficiency, completeness of combustion, flameless catalytic combustion, traditional energy sources, differential thermal analysis, mass spectrometry.

### Введение

В настоящее время потребность населения в энергии постоянно возрастает [1]. Актуальность использования традиционных источников энергии связана с рядом проблем: с ограниченными запасами нефтяных и газовых месторождений, с проблемами утилизации продуктов горения угля и газа [2], для атомных электростанций – с переработкой и хранением радиоактивных отходов [3], с экологическим ущербом от гидроэлектростанций. Поэтому актуально совершенствование традиционных возобновляемых и экологически безопасных источников энергии, среди которых практический интерес представляет использование отходов деревообработки [4]. Процесс их горения можно регулировать с помощью различных добавок, при этом повышая энергоэффективность данного процесса. Обычное сжигание не позволяет сделать этот процесс энергоэффективным и снизить содержание примесей вредных газов, загрязняющих атмосферу.

Целью настоящей работы являлся поиск добавок ряда неорганических веществ, обеспечивающих низкотемпературный беспламенный каталитический режим горения и увеличивающих полноту сгорания, снижающих содержание токсичных газообразных выбросов.

### 1. Характеристики исходных материалов

В качестве объекта исследования были выбраны опилки березы, древесина которой не содержит смолистых веществ, т. к. при сгорании они снижают воспроизводимость термических параметров. Размер частиц опилок составлял максимум 1 мм. Навеску опилок перемешивали с необходимым количеством добавки в сухом виде. Однородность полученного образца достигалась с помощью длительного процесса перемешивания с использованием шаровой мельницы. Для изучения влияния катализатора на процесс горения использовали четыре параметра химической активности горючих веществ [5].

## 2. Результаты экспериментов

Исследование процессов, протекающих при нагревании опилок, проводили с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора Q600 STD, совмещенного с масс-спектрометром (Научноаналитический центр Томского политехнического университета). Масса анализируемой навески составляла около 10 мг, катализатор добавляли сверх 100 %. Нагрев со скоростью 10°/мин проводили в атмосфере воздуха с отбором газообразных продуктов горения (термоанализатор Q600 STD), ко-